

Über Äthoxy-acetylen und Versuche zur Darstellung von Methoxy-acetylen

Queck, Johann

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 4, 1952, S. 37-47



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

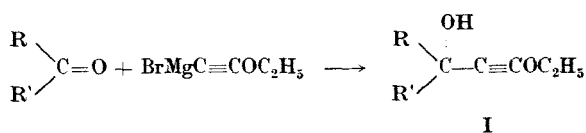
Über Äthoxy-acetylen und Versuche zur Darstellung von Methoxy-acetylen

Von **Johann Queck**

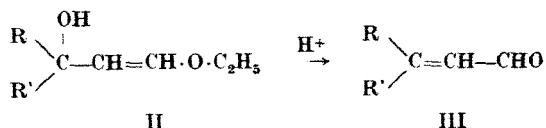
Vorgelegt von Herrn **H. H. Inhoffen**

Summary: Preparation methods and application of ethoxy-acetylene are described. The mechanism of the formation of α, β -unsaturated aldehydes and acids from ketones is discussed. The experiments of the preparation of methoxy-acetylene are described.

Das erstmalig von Jacobs und Mitarbeitern¹⁾ im Jahre 1942 dargestellte Äthoxy-acetylen erwies sich, wie Arens und v. Dorp²⁾³⁾ zuerst zeigten, als ein wertvoller Stoff zur Darstellung α, β -ungesättigter Aldehyde ausgehend von Ketonen. Es gelang ihnen auf diesem Wege den Vitamin A-Aldehyd zu synthetisieren, wobei sie vom sogenannten β -C₁₈-Keton ausgingen. Als ein Acetylenderivat mit einem aktiven Wasserstoffatom ist Äthoxy-acetylen befähigt, Grignard-Verbindungen zu bilden, die sich in bekannter Weise an Ketone anlagern und nach Hydrolyse Äthoxy-äthynylcarbinole I nach folgendem Schema liefern:

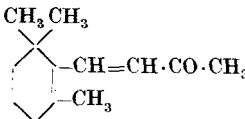
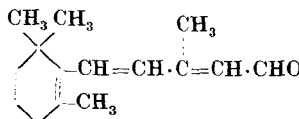
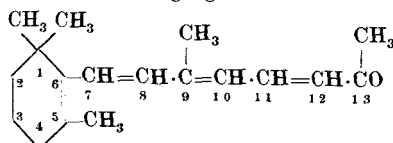
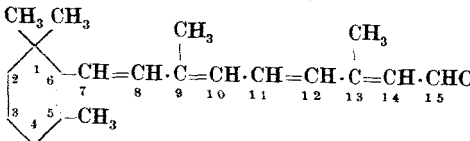
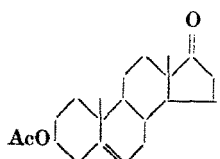
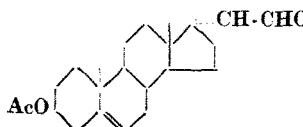


Partielle Hydrierung der Äthoxy-äthynylcarbinole I zu den Äthoxy-vinylcarbinolen II und Allylumlagerung ergibt die entsprechenden α, β -ungesättigten Aldehyde III:



In der Folgezeit ist die Darstellung der in der Tabelle I zusammengefaßten Aldehyde gelungen.

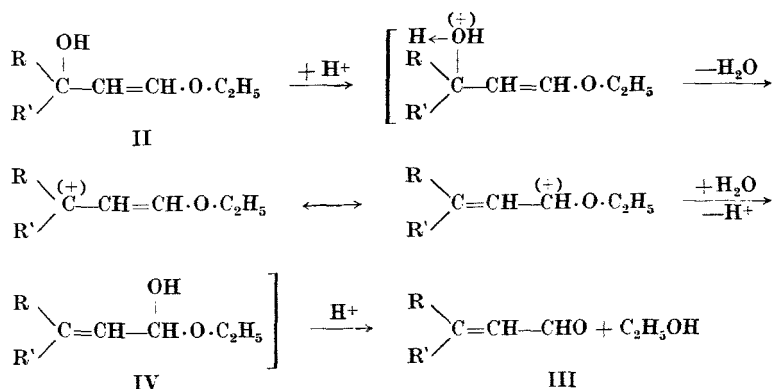
Tabelle I:

Ausgangsstoff	Erhaltener Aldehyd	Lit.
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CHO}$	4
$\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CHO}$	4
		4, 5, 6
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CHO}$	5
$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CHO}$	5
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CHO}$	7
Ausgangsstoff		
		
9,10-cis		
Erhaltener Aldehyd		
		
9,10-cis; 13,14-trans		
		9

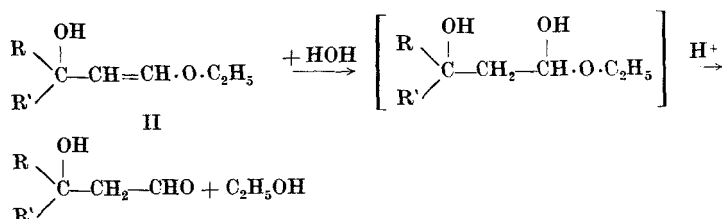
Ausgangsstoff	Erhaltener Aldehyd	Lit.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{bzw.} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CHO} \\ \text{bzw.} \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_3\cdot\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CHO} \end{array}$	26
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7*
$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7*

* Unter abgewandelten Bedingungen, nur in wäßriger HCl.

Der Reaktionsmechanismus der Aldehydbildung aus dem Äthoxy-vinylcarbinol II kann durch normale Allylumlagerung im Sinne des folgenden Schemas gedeutet werden:



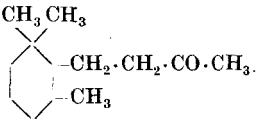
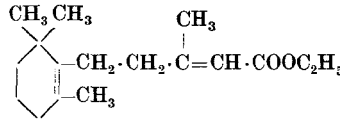
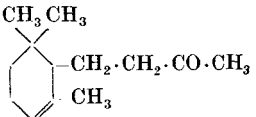
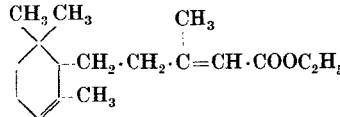
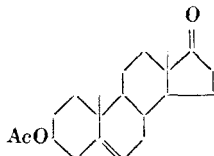
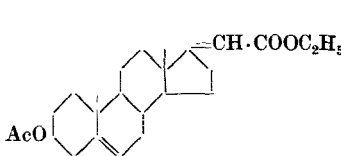
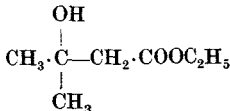
Durch Anlagerung eines Protons wird die tert. Hydroxylgruppe unter Zurücklassung einer Elektronenlücke, in die sich das π -Elektronenpaar der Doppelbindung schiebt, abgelöst. An die nunmehr am α -ständigen C-Atom entstandene Elektronenlücke lagert sich das OH-Ion mit seinem freien Elektronenpaar unter Ausbildung eines Halbacetals IV an, das im sauren Medium sofort zum freien Aldehyd zerfällt. Der von Schtschukina und Rubzow⁷⁾ unter etwas abgewandelten Bedingungen aus Acetophenon erhaltene β -Phenyl- β -oxy-butyraldehyd und aus Aceton dargestellte β -Methyl- β -oxy-butyraldehyd ist offenbar nach dem Mechanismus der Enolätherspaltung entstanden.



Eine weitere Verwendung des Äthoxy-acetylen zur Synthese α, β -ungesättigter Säureäthylester fanden Preobraschenski und Rubzow⁶⁾, Schtschukina und Rubzow⁷⁾ und fast gleichzeitig und unabhängig davon Heilbron und Mitarbeiter⁵⁾. Diese Ester bilden sich direkt aus dem Äthoxy-äthynylcarbinol I durch saure Umlagerung. Nach diesem Verfahren ist eine Reihe von Säureestern erhalten worden, die in der Tabelle II zusammengefaßt sind.

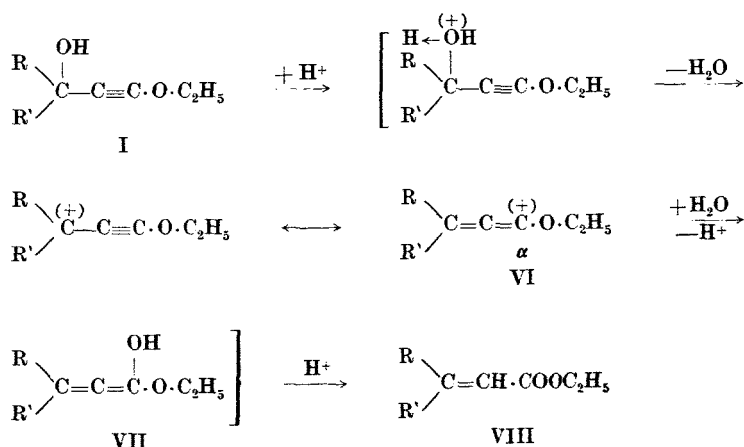
Tabelle II:

Ausgangsstoff	Erhaltener Ester	Lit.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5, 6
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	7
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	5, 7
$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	5
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	5
Ausgangsstoff		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$		
Erhaltener Ester		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$		5

Ausgangsstoff	Erhaltener Ester	Lit.
 $\text{CH}_3 \text{ CH}_3$ $\text{—CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ CH_3	 $\text{CH}_3 \text{ CH}_3$ CH_3 $\text{—CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ CH_3	10
 $\text{CH}_3 \text{ CH}_3$ $\text{—CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ CH_3	 $\text{CH}_3 \text{ CH}_3$ CH_3 $\text{—CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ CH_3	10
 AcO $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	 AcO $\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	11
	 OH $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ CH_3	7*

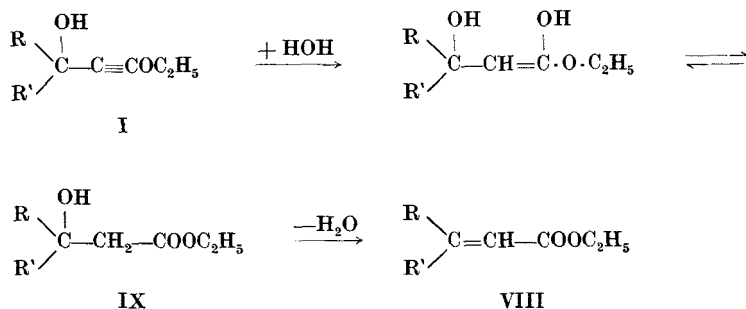
* Unter abgewandelten Bedingungen, nur in wäßriger HCl.

Die Esterbildung kann durch die nachstehenden Formelbilder erklärt werden¹²⁾).



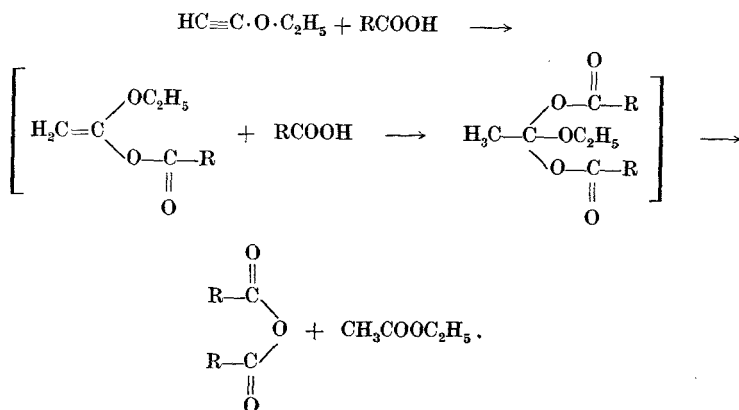
Die tert. Hydroxylgruppe wird durch Anlagerung eines Protons unter Zurücklassung eines Carbenium-Kations V abgelöst, in dessen Elektronenlücke ein

π -Elektronenpaar der Dreifachbindung unter Ausbildung einer Allen-Struktur VI eintritt. Die hierdurch am α -ständigen C-Atom entstandene Elektronen-lücke wird durch ein freies Elektronenpaar des OH-Ions aufgefüllt. Hiernach lagert sich die gebildete Enolform des Esters VII sofort zum entsprechenden Ester VIII um. Eine zweite Erklärungsmöglichkeit wäre die der Wasser-anlagerung mit nachfolgender Wasserabspaltung im nachstehenden Sinne:

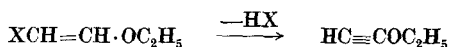


Gegen diese Annahme sprechen die Erfahrungen, wonach Oxyssäuren vom Typus IX erst unter energischen Bedingungen Wasser abspalten. Besonders deutlich zeigten dies die Versuche von Reichstein und Mitarbeitern¹³), die durch Reformatzky-Synthese aus Dehydro-epi-androsteronacetat den Δ^5 -3 β -Acetoxy-17-oxy-pregnen-21-säureäthylester erhielten, einen Ester vom Typus IX. Die Wasserabspaltung verlief nur unter energischen Bedingungen und ergab in schlechter Ausbeute den nach Heusser, Eichenberger und Plattner¹¹) mittels Äthoxy-acetylen gut zugänglichen Δ^5 ; 17, 20-3 β -Acetoxy-pregnen-21-säureäthylester. Die Versuche von Schtschukina und Rub-zow⁷), die aus Aceton unter Anwendung wäbriger Salzsäure β -Oxy-isovalerian-säureäthylester erhielten, sprechen dafür, daß eine primäre Wasseranlagerung möglich ist, jedoch bleibt die sekundäre Wasserabspaltung unter den an-gewandten Reaktionsbedingungen aus. Für den Mechanismus der Umlagerung über die Allenform VI sprechen auch die im anderen Zusammenhang ge-wonnenen Erfahrungen von Wotiz¹⁴)¹⁵).

Eine mehr theoretisch interessante Verwendung des Äthoxy-acetylen zur Darstellung von Säureanhydriden beschreiben Arens und Moddermann¹⁶). Sie erhielten aus Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Zimtsäure und trans-Crotonsäure durch Einwirkung von Äthoxy-acetylen die entsprechenden An-hydrate neben Essigsäureäthylester. Ameisensäure ergibt dabei Kohlen-monoxyd und Essigsäureäthylester. Die Bildung der Säureanhydride verläuft höchstwahrscheinlich über nicht faßbare Äthoxy-acetylen-säureadukte nach dem Schema:



Darstellungsverfahren: Alle drei bislang bekannt gewordenen Darstellungsverfahren für Äthoxy-acetylen gehen im Endeffekt von β -Halogen-vinyläthyläthern aus. Die Einführung der Dreifachbindung gelingt durch Halogenwasserstoffabspaltung.



Das Hauptproblem bildet die Darstellung der β -Halogen-vinyläthyläther. Jacobs und Mitarbeiter¹⁾ gelangten zum β -Brom-vinyläthyläther auf dem Wege über das Dibromacetaldehyd-diäthylacetal, das sie nach Dykstra, Lewis und Boord¹⁷⁾ mit Zink umsetzten.

Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß es von dem ziemlich umständlich und mit schlechten Ausbeuten darstellbaren Dibromacetaldehyd-diäthylacetal ausgeht. Van Dorp und Mitarbeiter¹⁸⁾ gingen von dem leichter zugänglichen Dichloracetaldehyd-diäthylacetal aus und erhielten hieraus durch Behandlung mit kupferaktiviertem Zink den β -Chlorvinyläthyläther. Ein drittes Verfahren, dem wegen der schlechten Ausbeuten nur theoretisches Interesse beizumessen ist, beschrieben Schostakowski und Ssidelkowskaja¹⁹⁾. Sie erhielten den β -Chlorvinyläthyläther in 35%iger Ausbeute aus α, β -Dichlordiäthyläther durch Behandlung mit Diäthylanilin und hieraus durch Chlorwasserstoffabspaltung mit Kaliumhydroxyd in 16%iger Ausbeute Äthoxy-acetylen²⁰⁾. Von den drei Darstellungsverfahren erwies sich das von van Dorp und Mitarbeitern¹⁸⁾ angegebene als das einfachste, da es von dem leicht zugänglichen Dichloracetaldehyd-diäthylacetal ausgeht, das durch Einleiten von Chlor in Äthanol erhalten wird.

Die β -Halogen-vinyläther kommen als Derivate des Äthylens in zwei stereoisomeren Formen vor, der cis-Form I und trans-Form II.

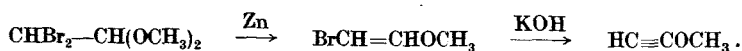


Die Trennung der beiden Formen gelang van Dorp und Mitarbeitern¹⁸⁾ durch Destillation. Dabei konnten sie feststellen, daß in Übereinstimmung mit früher gewonnenen Erfahrungen nur die cis-Form I mit Leichtigkeit unter Bildung von Äthoxy-acetylen Halogenwasserstoff abspaltet. Dieser Befund ist erklärlich, wenn man die räumliche Lage des Halogens und des benachbarten Wasserstoffs betrachtet. Wie bekannt, erfolgt eine leichte Halogenwasserstoffabspaltung nur, wenn Halogen und benachbarter Wasserstoff trans-ständig sind. Diese Verhältnisse liegen in unserem Fall nur bei der cis-Form I vor. Auf diesen Umstand ist wohl die schlechte Ausbeute an Äthoxy-acetylen bei Schostakowski und Ssidelkowskaja²⁰⁾ zurückzuführen. Betrachtungen am Stuartmodell zeigen nämlich, daß sich bei Halogenwasserstoffabspaltungen aus α , β -Dihalogenäthern die trans-Formen II bevorzugt bilden werden.

Chemische Eigenschaften: Äthoxy-acetylen ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt $50-52^\circ$, D_4^{20} 0,800, n_D^{20} 1,3726²⁰⁾, die ziemlich unbeständig und gegen Säuren äußerst empfindlich ist. Sie beginnt schon nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur zu polymerisieren und gibt mit ammoniakalischer Silbernitratlösung in wäßrigem Methanol eine sich schnell schwarzfärbende Fällung. Äthoxy-acetylen besitzt ein aktives Wasserstoffatom, das sich nach Zerewitinoff bestimmen läßt. In ätherischer Lösung läßt es sich fast unverändert bei -20° mehrere Tage aufbewahren.

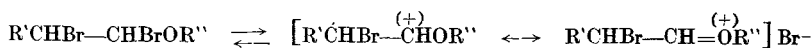
Versuche zur Darstellung von Methoxy-acetylen

Aus Analogiegründen müßte auch das bislang nicht beschriebene Methoxy-acetylen zu den oben beschriebenen Umsetzungen befähigt sein. In der Hoffnung, daß es leichter als das Äthoxy-acetylen zugänglich sein könne, wurden Versuche zu seiner Darstellung unternommen. Die erste Darstellung gelang durch Variation des Verfahrens von Jacobs und Mitarbeitern¹⁾ auf folgendem Wege:



Das so erhaltene Methoxy-acetylen konnte erwartungsgemäß mit Dehydroepi-androsteronacetat nach Heusser, Eichenberger und Plattner⁹⁾ umgesetzt werden. Diese Darstellungsweise befriedigte jedoch nicht, da sie von dem ebenfalls langwierig und mit nur schlechten Ausbeuten darstellbaren Dibromacetaldehyd-dimethylacetal ausgeht. Als nächstes Ausgangsprodukt zur Methoxy-acetylen-Darstellung wurde der leicht zugängliche Vinylmethyläther ins Auge gefaßt. Durch Bromanlagerung gelingt es glatt, wie Smith und Boord²¹⁾ und später Schostakowski²²⁾ gezeigt haben, den α , β -Dibromäthylmethyläther zu erhalten. Abspaltung von 2 Mol Bromwasserstoff müßte zum Methoxy-acetylen bzw. Eliminierung von 1 Mol HBr zum Bromvinylmethyläther führen. Die Versuche mit Basen Bromwasserstoff abzuspalten verliefen ziemlich heftig, führten jedoch nicht zu den erwarteten Produkten. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den an α , β -Dihalogen- und α -Halogenäthern allgemein von Schostakowski und Ssidelkowskaja¹⁹⁾ 23) gewonnenen Erfahrungen. Die durch die Nachbarschaft der

Alkoxygruppe bedingte große Beweglichkeit des α -ständigen Halogens erlaubt offenbar nicht, Äther mit α -ständigem Halogen als normale Halogenide aufzufassen. Auf diese Tatsache wiesen schon Schtschukina²⁴) und später Schostakowski²²) hin. Diese Autoren nehmen an, daß die chemischen Eigenschaften der α -Halogenäther durch eine Tautomerie im Sinne



bedingt sind. Da die Anwendung chemischer Agenzien nicht zum gewünschten Ziele führte, wurde versucht, die Bromwasserstoffabspaltung auf katalytischem Wege zu erreichen. Versuche mit Calciumchlorid als Katalysator bei höheren Temperaturen führten ebenfalls nicht zum erwarteten Resultat.

Eine Beobachtung von Woronkow²⁵), wonach Acetale beim Erhitzen mit Natriumbisulfat, Sulfanilsäure oder Anilinsulfat unter Alkoholabspaltung in die entsprechenden Vinyläther übergehen, legte den Gedanken nahe, dieses Verfahren auf β -Chloracetyldehyd-dimethylacetal zu übertragen. Es gelang jedoch nicht, durch Alkoholabspaltung den β -Chlorvinylmethyläther zu erhalten. Da die Nacharbeitung des während der Durchführung dieser Arbeit bekannt gewordenen Verfahrens von van Dorp und Mitarbeitern¹⁸) erwies, daß es billig und bequem zum Äthoxy-acetylen führt, wurde die Arbeit nicht weiter fortgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. H. Inhoffen danke ich für die Anleitung und Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Reppe bin ich für die Überlassung von Vinylmethyläther und Monochlordimethylacetal zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

1. Dibromacetaldehyd-dimethylacetal:

In Anlehnung an das Verfahren von Heilbron und Mitarbeitern⁵) zur Darstellung von Dibromacetal wurde unter gutem Rühren zu 112,5 g Paraldehyd 530 g getrocknetes Brom zugetropft. Die Temperatur darf dabei $+8^\circ$ nicht überschreiten. Nach etwa 16 Stunden war die Bromierung beendet. Unter guter Kühlung wurden dann 0,6 l abs. Methanol zugetropft und über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde danach in 2 l Eiswasser gegossen, die untere Schicht abgetrennt, mit Sodälösung und Wasser bis zur neutralen Reaktion gründlich gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. V. destilliert. Sdp._{22 mm} $100-101^\circ$. Ausbeute: 145 g (37% d. Th. auf Brom bezogen).

2. β -Bromvinylmethyläther:

In ein siedendes Gemisch von 145 g Dibromacetaldehyd-dimethylacetal und 165 cm Methanol wurden nach Jacobs u. Mitarbeitern¹) 65 g akt. Zinkstaub eingetragen und anschließend 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Die Aktivierung des Zinkstaubs erfolgte durch Behandlung mit ca. 3-n HCl. Nach dem Ab-

kühlen wurde vom unverbrauchten Zink abfiltriert, der Rückstand mit Methanol nachgewaschen und das Filtrat in 650 ccm 1-n NH_4Cl -Lösung gegossen. Nach Abfiltrieren des dabei ausfallenden Niederschlages wurde das Filtrat mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, die vereinten Ätherauszüge mit Eiswasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand ergab nach Destillation i. V. 28 g (35% d. Th.) β -Bromvinylmethyläther vom Sdp. 30 mm 41°.

3. Methoxy-acetylen:

In einem Fraktionierkolben wurden 200 g frisch pulverisiertes reines KOH und 28 g β -Bromvinylmethyläther bis 100° erhitzt. Bei 75° setzte die Reaktion ein, wobei Methoxy-acetylen abdestillierte. Dieses wurde in einer auf -10° gekühlten Vorlage aufgefangen. Zur Reinigung wurde es nochmals über KOH destilliert. Sdp. 26°, Ausbeute: 8 g (69% d. Th.).

Die Charakterisierung erfolgte durch Umsatz mit Dehydro-epi-androsteron-acetat nach Heusser, Eichenberger und Plattner⁹⁾, wobei nach partieller Hydrierung und Allylmagerung in glatter Reaktion $\Delta^5; 17,20$ -3 β -Acetoxy-pregnadien-21-al erhalten wurde.

4. α,β -Dibromäthylmethyläther:

In 50 ccm eisgekühltes Chloroform wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit Vinylmethyläther eingeleitet und gleichzeitig nach Maßgabe der Entfärbung eine Lösung von 90 g trockenem Brom in 100 ccm Chloroform zutropft. Nach der Bromzugabe wurde das Chloroform i. V. abgedampft und der α,β -Dibromäthylmethyläther durch Destillation gereinigt; Sdp. 17 mm 66°; Sdp. 38 mm 78°. Ausbeute: 110 g (90% d. Th. auf Brom bezogen). Brombestimmung nach Baubigny ergab 72,8% Br.

Ber.: $\text{C}_3\text{H}_5\text{OBr}_2$ M.-G. 217,91, 73,34% Br.

Zusammenfassung

An Hand der vorliegenden Literatur wird über Darstellungsmethoden und Anwendung des Äthoxy-acetylen berichtet. Der Bildungsmechanismus der aus Ketonen durch Umsatz mit Äthoxy-acetylen erhältlichen α,β -ungesättigten Aldehyde und Säuren wird diskutiert. Die Versuche zur Darstellung von Methoxy-acetylen werden beschrieben.

Literatur

- ¹⁾ T. L. Jacobs, R. Cramer u. J. E. Hanson, J. Am. Chem. Soc. **64** (1942), S. 223.
- ²⁾ A. D. van Dorp u. J. F. Arens, Nature **160** (1947), S. 189.
- ³⁾ J. F. Arens u. D. A. van Dorp, Rec. trav. chim. **68** (1949), S. 604.
- ⁴⁾ J. F. Arens, D. A. van Dorp, G. van Dijk, B. J. Brandt, P. J. Hubers u. H. Pieters, Rec. trav. chim. **67** (1948), S. 973.
- ⁵⁾ I. Heilbron, E. R. H. Jones, M. Julia u. B. C. L. Weedon, Chem. Soc. **1949**, S. 1823.
- ⁶⁾ N. A. Preobraschenski u. I. A. Rubzow, J. allg. Chem. (russ.) **18** (1948), S. 1719.

- ⁷⁾ M. N. Schtschukina u. T. A. Rubzow, J. allg. Chem. (russ.) **18** (1948), S. 1645.
- ⁸⁾ W. Graham, D. A. van Dorp u. J. F. Arens, Rec. trav. chim. **68** (1949), S. 609.
- ⁹⁾ H. Heusser, K. Eichenberger u. Pl. A. Plattner, Helv. **33** (1950), S. 370.
- ¹⁰⁾ A. Caliezi u. H. Schinz, Helv. **33** (1950), S. 1129.
- ¹¹⁾ H. Heusser, K. Eichenberger u. Pl. A. Plattner, Helv. **33** (1950), S. 1088.
- ¹²⁾ H. H. Inhoffen u. F. Bohlmann, Über Polyene, Houben-Weyl (im Druck).
- ¹³⁾ T. Reichstein, H. Müller, C. Meystre u. M. Sutter, Helv. **22** (1939), S. 741.
- ¹⁴⁾ J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc. **72** (1950), S. 1639.
- ¹⁵⁾ J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc. **73** (1951), S. 693.
- ¹⁶⁾ J. F. Arens u. P. Moddermann, Proc. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap. **53** (1950), S. 1163.
- ¹⁷⁾ H. B. Dykstra, J. F. Lewis u. C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. **52** (1930), S. 3401.
- ¹⁸⁾ D. A. van Dorp, J. F. Arens u. O. Stephenson, Rec. trav. chim. **69** (1950), S. 289.
- ¹⁹⁾ M. F. Schostakowski u. F. P. Ssidelkowskaja, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR. Abt. chem. Wiss. **1950**, S. 394.
- ²⁰⁾ M. F. Schostakowski u. F. P. Ssidelkowskaja, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR. Abt. chem. Wiss. **1950**, S. 641.
- ²¹⁾ C. G. Smith u. C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. **54** (1932), S. 751.
- ²²⁾ M. F. Schostakowski, J. allg. Chem. (russ.) **20** (82) (1950), S. 608, M. F. Schostakowski u. A. W. Bogdanowa, J. allg. Chem. (russ.) **20** (82) (1950), S. 1315.
- ²³⁾ M. F. Schostakowski u. F. P. Ssidelkowskaja, J. allg. Chem. (russ.) **20** (82) (1950), S. 620.
- ²⁴⁾ M. N. Schtschukina, J. allg. Chem. (russ.) **18** (80) (1948), S. 1350.
- ²⁵⁾ M. G. Woronkow, J. allg. Chem. (russ.) **20** (82) (1950), S. 2060.
- ²⁶⁾ J. F. Arens u. P. Moddermann, Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetenschap., Ser. B. **54** (1951), S. 236.

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig